Potentialmessungen
an Palladium-Wasserstoff-Elektroden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät der
Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl-Emil Stampe
aus Lübeck

Marburg-Lahn 1938
Druckerei Hermann Bauer

Als Dissertation angenommen am 24. Februar 1938.
Berichterstatter: Prof. Dr. E. Baars.
Mitberichterstatter: Prof. Dr. A. Thiel.
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1938.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einteilung.

A) Einleitung 5

B) Messungen an ruhenden Elektroden 9

1. Meßanordnung, Materialien.
2. Apparatur.
3. Blankes, ausgeglühtes Palladium.
4. Elektrolytische Ueberzüge.
5. Glattes, polarisiertes Palladium.
6. Temperatureinfluß.
7. Konzentrationsänderung.

C) Messungen an arbeitenden Palladium-Elektroden 23

1. Apparaturen.
2. Stromspannungskurven.
3. Temperatureinfluß.
4. Zeitliche Potentialänderung (Alterung).
5. Anodische Vorbehandlung.
6. Vergiftung.
7. Zeitliches Abklingen.

D) Besprechung der Ergebnisse 39

E) Zusammenfassung 43

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0073

A) Einleitung.

Das der vorliegenden Arbeit gesteckte Ziel war die Ermittlung der Potentialverhältnisse an wasserstoffentwickelnden Palladium-Elektroden.

Die elektrolytische Bildung gasförmigen Wasserstoffs erfordert, wie schon seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt ist, negativere Elektroden-Potentiale, als sie der reversiblen Wasserstoff-Elektrode bei gleichem Gasdruck und im gleichen Elektrolyten zukommen. Die Differenz zwischen dem unter gegebenen Bedingungen tatsächlich gefundenen Elektroden-Potential und dem Potential einer reversiblen Wasserstoff-Elektrode unter gleichen Bedingungen hat man Ueberspannung genannt. Die Ueberspannung des Wasserstoffs hat für die verschiedenen Elektroden-Materialien unterschiedliche charakteristische Werte und ist im übrigen in gesetzmäßiger Weise von den Versuchsbedingungen, insbesondere von Stromdichte, Temperatur sowie von Elektrolyt-Natur- und Konzentration abhängig.[1]

Nachdem Baars[2] gezeigt hatte, daß alle sogen. „physikalischen" Theorien der Ueberspannung, insbesondere auch die mannigfachen Versuche zur Zurückführung der Ueberspannung auf die Ausbildung einer Gashaut auf der Elektroden-Oberfläche, abgelehnt werden müssen, blieben im wesentlichen zwei Möglichkeiten für die Deutung der Erscheinungen. Beide fußen auf kinetischen Vorstellungen und sehen die Ursache der Ueberspannung in einer Hemmung der Geschwindigkeit des Uebergangs hydratisierter Wasserstoff-Ionen des Elektrolyten in die Molekeln des gasförmigen Wasserstoffs.

Die ältere Vorstellung ist in ihren Grundzügen bereits von Tafel[3] entwickelt worden. Sie verlegt die Hemmung auf den Vor-

1) F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc. **24**, 473 (1928); F. P. Bowden u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London A. **120**, 59 (28); Fr. Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 239 (1928).

2) E. Baars, Sitzungsber. Marburger Ges. Beförderg. Naturw. **63**, 214 (1928).

3) J. Tafel, Ztschr. Physikal. Chem. **34**, 200 (1900); **50**, 649 (1905).

gang der Molekel-Bildung aus Wasserstoffatomen und sieht diese Teilreaktion als die für den Gesamtvorgang geschwindigkeitsbestimmende an. Die eigentliche Ursache für die Ueberspannung ist nach dieser Auffassung die Anstauung von Wasserstoffatomen an der Elektrodenoberfläche, der nach gewohnten Vorstellungen eine erhöhte „Lösungstension" des Wasserstoffs und damit ein negativeres Elektroden-Potential entsprechen muß. Diese Vorstellung vermag zahlreiche experimentelle Beobachtungen zwanglos — zum wenigsten qualitativ oder halbquantitativ — zu erklären. So folgt aus ihr beispielsweise für die Abhängigkeit der Ueberspannung E von der Stromdichte i die Funktion $E = a - b \log i$, die ihrer Form nach experimentelle Bestätigung findet.[4] Das gleiche gilt für das zeitliche Abklingen der Ueberspannung nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes.[5] Dafür ergibt sich sowohl experimentell als auch theoretisch auf der Grundlage der Tafelschen Theorie $E_t = E_o + B \log t$.

Die Konstanten b und B der beiden Funktionen haben in der genannten Theorie allerdings andere Werte, als sie empirisch gefunden werden. Die Tafelsche Theorie verlangt

$$b = RT/2\,F \log e \quad (= 0{,}029 \text{ für } 20\,^{0}C)$$

und

$$B = RT/F \log e \quad (= 0{,}058 \text{ für } 20\,^{0}C),$$

d. h. unabhängig vom Elektrodenmaterial konstante Werte, die untereinander im Verhältnis $b/B = 1/2$ stehen. Die experimentell gefundenen Zahlen ergeben aber b = B, mit individuellen Abweichungen der Einzelwerte zwischen etwa 0,085 und 0,200 für die verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Die zweite heute noch diskutierte Deutungsmöglichkeit, die zuerst von Erdey-Gruß und Volmer[6] ausgesprochen wurde, sieht einen anderen Teilvorgang auf dem Wege vom hydratisierten Wasserstoff-Ion bis zur Molekel im Gasraum als geschwindigkeitsbestimmend an: die Entladung der hydratisierten Ionen. Diese stauen sich in der Grenzschicht des Elektrolyten an und verändern dadurch den Potentialsprung Elektrolyt/Elektrode in dem Sinne, daß der Uebertritt der Ionen durch die Doppelschicht des Kondensators Elektrolyt/Elektrode hindurch zur Elektrode erleichtert wird und in solchem Ausmaß, daß die Zahl der Ionen-Uebergänge in der Zeiteinheit der angelegten Stromdichte genügt.

4) E. Baars, l. c. Seite 266.

5) E. Baars, l. c. Seite 292.

6) M. Volmer u. T. Erdey-Gruz, Ztschr. Physikal. Chem. A. **150,** 203 (1930); M. Volmer u. H. Wick, Ztschr. Physikal. Chem. A. **162,** 53 (1932).

Aehnliche Anschauungen hat auch Gurney[7] entwickelt, der sich aber die „Neutralisation" der Wasserstoff-Ionen durch die Zahl der quantentheoretisch bestimmten Elektronen-Uebergänge durch die Doppelschicht hindurch in Richtung Metall → Elektrolyt geregelt denkt. Aus diesen Vorstellungen — gleicherweise nach Gurney und Erdey-Gruß und Volmer — folgt ebenfalls die Form der oben angegebenen experimentell gültigen Gesetze $E = a - b \log i$ und $E_t = E_o + B \log t$.

Allerdings ist strenge Gültigkeit beider Beziehungen erst in einiger Entfernung vom Gleichgewichtspotential zu erwarten.[8] Unter etwas vereinfachenden Annahmen ergibt sich in diesem Falle $b = B = 2\,RT/F \log e = 0{,}116$ bei 20°C. Sowohl die Gleichheit beider Konstanten, in Uebereinstimmung mit dem Experiment, als auch die immerhin bessere Uebereinstimmung des theoretischen Zahlenwerts 0,116 mit dem Mittelwert der experimentell bestimmten Zahlen sprechen zweifellos zugunsten dieser letzteren Theorie. Es gibt auch noch andere Argumente, die im gleichen Sinne zu werten sind, die aber hier nicht erörtert werden sollen. Gegen die Volmer'sche Theorie, wie sie der Kürze halber genannt werden soll, spricht vorderhand noch die experimentell mit Sicherheit gefundene Abhängigkeit der Konstanten b und B von der Natur des Elektrodenmaterials. Die vervollständigte Theorie läßt zwar eine solche Abhängigkeit unter Umständen voraussehen, jedoch vermag sie nichts über das spezielle Verhalten der einzelnen Metalle auszusagen.

Zwecks Deutung der experimentell (gegenüber der Volmer'schen Theorie) zu klein sich ergebenden Konstanten ist in letzter Zeit mehrfach die Vermutung geäußert worden, daß je nach der Natur des Elektrodenmetalls entweder die Volmer'sche oder die Tafel'sche Deutung herangezogen werden müsse, oder daß in gewissen Fällen auch eine Ueberlagerung der nach beiden Theorien verschiedenen Reaktionshemmungen vorliegen könne.[9] Nach Inangriffnahme dieser Arbeit ist in jüngster Zeit gezeigt worden, daß besonders an Palladium, und zwar vorzugsweise nach spezieller Vorbehandlung, überraschend niedrige Werte der Konstanten $b = -dE/d \log i$ gefunden werden.[10]

7) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London A. **134,** 137 (1932).

8) E. Baars, l. c. Seite 291.

9) A. Frumkin, Ztschr. Physikal. Chem. A. **164,** 121 (1933).

10) C. A. Knorr u. E. Schwartz, Ztschr. Elektrochem. **40,** 38 (1935); Ztschr. Physikal. Chem. A. **176,** 161 (1936).

Die Wahl gerade von Palladium als Elektrodenmaterial für die vorliegende Arbeit geschah in der Erwartung eines derartigen Verhaltens. Es ist lange bekannt, daß Palladium ungewöhnlich große Wasserstoffmengen zu absorbieren vermag. Durch hinreichend dünne Palladiumbleche diffundiert daher Wasserstoff mit nennenswerter Geschwindigkeit hindurch. Noch wesentlich erhöht wird diese Geschwindigkeit, wenn der Wasserstoff auf der einen Seite eines Palladiumbleches elektrolytisch entwickelt wird und so vom Orte seiner Entstehung zur Rückseite des Bleches diffundieren kann. Und zwar wächst dieser Effekt mit steigender Dichte des Elektrolysierstromes. Die Rückseite des Bleches nimmt dabei zunehmend negativere Potentiale gegen die umkehrbare Wasserstoffelektrode an.[11] Da man ferner weiß, daß mindestens ein Teil des vom Palladium aufgenommenen Wasserstoffs einatomig vorliegt, so wird es äußerst wahrscheinlich, daß die mit steigender Beladungsstromdichte erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit durch ein erhöhtes Diffusionsgefälle infolge Anstauung von Wasserstoffatomen auf der Beladungsseite zustande kommt. Die negativen Potentiale der Rückseite wären dann ebenfalls — ganz im Sinne von Tafel — durch die gegenüber der Gleichgewichtskonzentration in gasförmigem Wasserstoff noch stark erhöhte Atomkonzentration zu deuten.

Die Volmer'sche Theorie würde in diesem Falle, wenn überhaupt, kaum so zwanglos eine Erklärung für die beschriebenen Erscheinungen geben können.

Es erschien daher für die Klärung theoretischer Fragen aussichtsreich, die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an Palladium-Diffusions-Elektroden und die dabei auftretenden Potentiale einer systematischen Untersuchung zu unterziehen. Da sich sehr bald herausstellte, daß schon das Verhalten „ruhender" Palladium-Wasserstoff-Elektroden (d. h. von Elektroden in Berührung mit gasförmigem Wasserstoff, ohne elektrolytische Beanspruchung) wenig eindeutig war, mußte deren Studium vorangestellt werden.

Die folgenden Ausführungen gliedern sich somit zwangsläufig in zwei einigermaßen unabhängige Abschnitte: Die Messungen an ruhenden bzw. an arbeitenden Elektroden. Es werden darin zunächst nur die Messungen selbst und ihre Ergebnisse behandelt. Eine gemeinsame theoretische Diskussion wird in einem weiteren Abschnitt angeschlossen.

---

11) N. I. Kobosow u. W. W. Monblanowa, Acta Physicochim URSS 1, 611 (1934).

B) Messungen an ruhenden Elektroden.

1. Meßanordnung, Materialien.

Die Spannungsmessung geschah mit einer Kompensations-Anordnung. Zwei gleiche Präzisions-Rheostaten von 11 111,1 Ohm waren mit einem Regelwiderstand von etwa 9000 Ohm in Serie geschaltet und an einen 2 Volt-Akkumulator angeschlossen. Die Stromstärke wurde so einreguliert, daß 10 Ohm gerade einen Spannungsabfall von 1 Millivolt darstellten. Die Eichung wurde mittels Normalelement vorgenommen. Die zu bestimmende Spannung wurde gegen eine reversible Wasserstoff-Elektrode aus einem schwarz platinierten Platindraht gemessen. Die Ableitungen der zu messenden Elektrode und der Pt/H_2-Bezugselektrode waren an die Enden des einen Stöpsel-Rheostaten unter Zwischenschaltung eines Tasters und eines Nullinstrumentes angeschlossen. Die in dem einem Rheostaten eingeschalteten Widerstände wurden in dem zweiten Rheostaten abgeschaltet, sodaß der Gesamtwiderstand der Brücke konstant blieb. Als Null-Instrument diente ein Spiegel-Galvanometer mit einem inneren Widerstand von 95 Ohm und einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. für 1 mm Ausschlag. Die Brückenanordnung war durch Bernstein oder Schwefel isoliert. Die Genauigkeit der Spannungsbestimmung betrug 0,01 mV und war größer als für die Messung nötig.

Als Elektrolyt diente Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,84 „Kahlbaum“ zur Analyse. Die entsprechende Verdünnung wurde durch destilliertes Wasser, das noch einmal durch einen Quarzkühler destilliert war, vorgenommen. Außerdem wurde der Elektrolyt vor der Benutzung während 48 Stunden zwischen blanken Platin-Elektroden von je 1,5 cm^2 mit 6 Volt elektrolysiert. Durch diese Maßnahme sollten Bestandteile, die sich sonst während der Messung auf den zu untersuchenden Elektroden abscheiden, schon vorher aus der Schwefelsäure entfernt werden. Eine weitere, gelegentlich vorgenommene Reinigungsmethode war das Eintauchen großer, schwarz-platinierter Netz-Elektroden, die kathodisch mit Was-

serstoff in Schwefelsäure beladen waren, in den Elektrolyten.[12] Eine Veränderung der Eigenschaften des Elektrolyten wurde hierdurch nicht beobachtet.

Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von 20%iger Natronlauge an einer Nickel-Kathode entwickelt. Als Anode wurde ebenfalls ein Nickeldrahtnetz angewandt. Die Befreiung von Sauerstoffresten geschah durch Ueberleiten über elektrisch erhitzten Palladium-Asbest. Hierzu diente derselbe Apparat, der schon früher hierfür im hiesigen Institut verwandt worden ist.[13]

Die untersuchten Palladiumbleche stammten von der Firma G. Siebert, Hanau a. Main. Es wurde von dem Lieferanten angegeben, daß es sich um reinste verfügbare Bleche handelt.

2. Apparatur.

Die benutzte Apparatur, in der die Kette gemessen werden sollte, war aus Jenaer Glas gebaut. Als Meßraum diente ein zylindrischer Kolben A (siehe Fig. 1) mit einem Schliffeinsatz D. Getrennt hiervor waren zwei Kolben B und C angeordnet, in denen sich der Elektrolyt befand. Die benutzte Schwefelsäure wurde hier mehrmals ausgekocht und dadurch luftfrei gemacht. Die Kolben B und C waren durch Rohre mit dem Schliffeinsatz D des Meßraumes verbunden. Eines der Rohre reichte bis auf den Boden des Gefäßes A und konnte nach dem Füllen der Meßzelle auch als Zuleitung für den durchperlenden Wasserstoff benutzt werden.

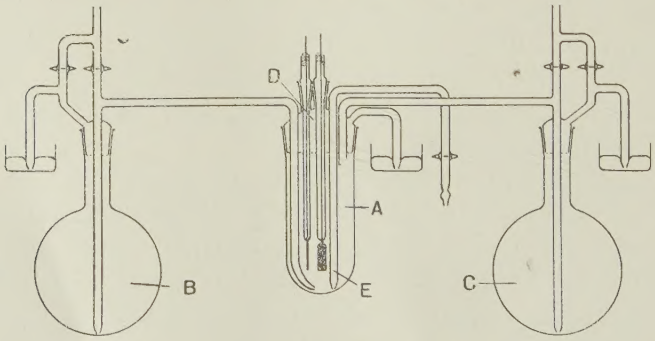

Fig. 1: Kette zur Messung ruhender Pd-Elektroden.

Ferner war ein Rohr E bis auf den Boden geführt, um den Elektrolyten abhebern zu können. In den Schliffeinsatz war noch

12) M. Volmer u. H. Wick, Ztschr. Physikal. Chem. Abt. A. **172**, 432 (1935).

13) E. Baars, l. c. Seite 236. Anm.: Ueber O_2-Gehalt siehe daselbst pg. 245.

ein Gasableitungsrohr mit Flüssigkeitsabschluß eingeschmolzen. Die Untersuchungs-Elektroden sowie die Platin-Wasserstoff-Elektroden waren durch besondere Schliffe in D einzusetzen, damit diese Elektroden häufiger herausgenommen werden konnten. Es waren immer zwei platinierte Bezugselektroden vorhanden. Nur wenn diese um weniger als 0,3 mV voneinander abwichen, wurde die Messung der Palladium-Elektrode gegen die reversible Wasserstoff-Elektrode vorgenommen.

Als Palladium-Elektroden wurden Bleche von 0,5 bis 0,1 mm Dicke benutzt. Anfänglich waren die Pd-Bleche an einen in Glas eingeschmolzenen Platindraht angeschweißt. Das wurde bei den endgültigen Messungen vermieden, da mit Störungen durch den in den Elektrolyten hineinragenden Platindraht zu rechnen war. Es wurde nämlich beobachtet, daß die Blasenbildung wie auch das Anhaften von Wasserstoff an dem Pd und dem Pt verschieden war. Wenn das Palladium-Blech an der Einschmelzstelle bis auf ein oder höchstens anderthalb mm Breite zurückgeschnitten war, so gelang es, das Palladium direkt mittels Einschmelzglas einzuschmelzen. Wird diese Breite überschritten, so treten immer Sprünge im Glas auf.

3. Blankes, ausgeglühtes Palladium.

Man sollte erwarten, daß eine ruhende Palladium-Elektrode in einem Elektrolyten, der das Palladium nicht angreift, dasselbe Potential annimmt wie eine platinierte Platin-Elektrode, wenn beide gemeinsam gleichmäßig von Wasserstoff bespült werden. Schon meine ersten Versuche zeigten aber, daß dies nicht zutrifft. Fabrikneue Bleche gaben jedesmal einen anderen Potentialwert. Es war daher erst einmal festzustellen, wie blankes Palladium vorbehandelt werden muß, um als reversible Wasserstoff-Elektrode zu wirken. Nach Ausglühen in nicht-oxydierender Flamme von Methylalkohol war das Aussehen gleichmäßig mattgrau. So behandelte Elektroden zeigten aber selbst nach längerem Verweilen in Schwefelsäure, mit Wasserstoff bespült, die verschiedensten Potentiale. Sie nahmen durchweg positive Potentialwerte gegen die Pt/H_2-Elektrode an. Da stark angelaufene, blaue Pd-Bleche ein stark positives Potential zeigten, so wurde vermutet, daß der Sauerstoff für die positiven Werte verantwortlich ist. Dem Ausglühen in der Methylalkohol-Flamme wurde ein Ausglühen und Abkühlen in strömendem Wasserstoff angeschlossen. Damit war ein reprodu-

zierbares Verhalten der Elektroden erreicht, wenn auch ein Angleichen an die reversible Wasserstoff-Elektrode nicht eintrat.

Die behandelten Elektroden, die während des Einsetzens mit Luft in Berührung kamen, stellten sich immer auf denselben Wert von + 53,2 ± 0,6 mV ein. Kurz nach dem Einsetzen ist das Potential stark positiv und strebt dem Wert + 53,2 mV langsam zu. Die Geschwindigkeit und damit die Menge des durchperlenden Wasserstoffs wurde in weiten Grenzen variiert. Wie Tab. 1 und Fig. 2 zeigen, wird das oben angegebene Potential fast immer nach derselben Zeit von 1 Stunde erreicht.

Tabelle 1.

Blankes Pd, in H_2 geglüht, mit der Luft in Berührung.

Versuch Nr.	Potential nach dem Einsetzen 2	35	45	55	65 min	Endwert mV	H_2 lit/h
12	121	54,0	52,3	52,6	53,0	+ 53,0	0,38
13	101	61,3	57,5	55,0	53,0	54,0	0,14
14	107	53,2	52,2	52,6	53,0	53,5	0,73
15	104	52,0	52,4	53,1	53,5	53,5	0,70
17	142	50,0	52,2	52,4	52,6	53,0	0,67
19	94	51,2	52,2	52,3	52,5	52,5	0,91

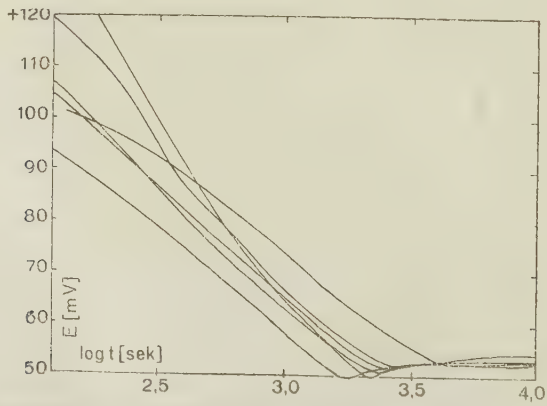

Fig. 2: Zeitliche Potential-Einstellung des Pd nach Berührung mit Luft.

Die in die 2n-Schwefelsäure eingesetzten und mit Wasserstoff bespülten Elektroden behalten auch nach tagelangem Warten diese

positive Potentialdifferenz gegen die reversible Pt/H_2-Elektrode, entgegen den Ergebnissen von Newbery[14], der fand, daß seine Palladium-Elektroden auf Glas nach 10—15 Minuten langem Verweilen bei etwa 50 mV das Potential der Platin-Wasserstoff-Elektrode annehmen. Die von Newbery untersuchten Elektroden waren nur sehr dünne Metallfilme, während von mir kompakte Bleche benutzt wurden. Nach Newbery wäre zu erwarten, daß bei genügend langer Fortsetzung der Versuche meine Elektroden doch noch auf das Potential Null herabgehen. Es konnte aber selbst nach einer Woche noch kein Verlassen des Potentials + 53 mV festgestellt werden.

Wird hingegen nach Ausglühen und Auskühlen in strömendem Wasserstoff eine Berührung mit der Luft verhindert, so zeigen die Pd-Bleche ein anderes Verhalten. Der Abschluß von Sauerstoff aus der Atmosphäre wurde erzielt, indem das Glasrohr mit der Pd-Elektrode in ein zweites Rohr hineingezogen wurde, durch das Wasserstoff strömte (Fig. 3). Das Palladium mit dem Schutzrohr wurde in den Schliff D des Meßgefäßes eingesetzt und alsdann in den Elektrolyten gesenkt. Selbst kurz nach dem Einsetzen ist das Potential nur wenige Millivolt von dem Potential der reversiblen Wasserstoff-Elektrode verschieden. Wenn auch nicht ideal das Potential Null erreicht wird, so ist das Streben danach doch nicht zu verkennen. Zu Versuch 25 der Tabelle 2 möchte ich noch hinzufügen, daß die Elektrode einen blauen Anflug hatte, der durch fortgesetztes Glühen im Wasserstoffstrom nicht zum Verschwinden zu bringen war.

Fig. 3: Schutzrohr gegen Luftberührung.

Tabelle 2.

Blankes Pd, in H_2 geglüht, ohne Luftberührung.

Versuch Nr.	Potential nach dem Einsatz 2 min	10 min	Endwert mV
18	+ 5,0	+ 5,3	+ 3,4
20	3,0	3,2	2,7
22	0,7	0,3	0,0
24	1,8	2,1	1,8
25	7,9	7,9	5,4
26	2,4	1,5	0,3

14) E. Newbery, Transact. Elektrochem. Soc. **64**, 213 (1933).

Wenn Elektroden, die das Potential der Pt/H_2-Elektrode praktisch erreicht hatten, aus dem Elektrolyten herausgenommen wurden und der Einwirkung von Luft ausgesetzt waren, so erhielt ich Potentiale wie in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Glattes Pd, nach Annahme des Potentials Null Luftberührung.

Art der Behandlung	Dauer in h	Potential nach Einsatz 1	2	5	10 min	Endwert mV	erreicht nach min
Luftberührung bei 20°C	3,5	+ 45	+ 43			+44,5	4
„	5,5	100	70	64	62	51,5	80
„	7,0	207	160	115	190	57,5	150
Erhitzt in Luft	0,1	240	200	189	166	52,5	50

Es ist also bei Berührung mit Luft deutlich das Streben vorhanden, Potentialwerte um + 53 mV anzunehmen, welches Potential uns schon in früheren Messungen (Tab. 1) begegnet war. Allerdings ist die erreichte Genauigkeit nicht sehr groß.

Wurde dagegen eine Pd-Elektrode, die keine Potentialdifferenz gegen die reversible Wasserstoff-Elektrode zeigte, im Elektrolyten mit Luft bespült, so wurde sie nicht im geringsten dadurch beeinflußt. Für diese Messungen waren die zu untersuchenden Elektroden und die Bezugselektroden in verschiedenen Räumen untergebracht. Befinden sich nämlich die Pt/H_2-Elektroden ebenfalls in dem Raum, durch den die Luft geblasen wird, so wirken sie nicht mehr als umkehrbare Wasserstoff-Elektroden, sondern werden durch die durchperlende Luft nach positiven Potentialwerten verschoben, wie ein Versuch ergab. Die Anordnung, wie in Bild 1 gezeigt, wurde deshalb folgendermaßen abgeändert: Die Bezugselektroden wurden aus dem Meßraum A entfernt und statt ihrer ein Glasrohr eingesetzt, durch das die Luft gedrückt wurde. Die Bezugselektroden kamen zusammen mit Wasserstoff-Zu- und Ableitung in ein weites Reagenzrohr, das mit dem Meßraum durch das Rohr E in Verbindung stand. Das Ergebnis, daß die Palladium-Elektroden durch hindurchgeblasene Luft ihr Potential nicht ändern, während dieses für die Pt/H_2-Elektroden der Fall ist, läßt auf ein großes Speicherungsvermögen für Wasserstoff bei den Palladium-Elektroden schließen. Sie verhalten sich also weniger polarisierbar als platinierte Platin-Elektroden.

4. Elektroden mit elektrolytischen Ueberzügen.

Da die bisher untersuchten Elektroden noch keineswegs das reversible Wasserstoffpotential annahmen, so ging ich dazu über, mit palladinierten Pd-Elektroden Versuche anzustellen. Zum Palladinieren benutzte ich eine Lösung von Palladium-Chlorür in Salzsäure. (1 gr $PdCl_2$ in 35 cm^3 Wasser, Salzsäure dazu getropft bis gerade eine klare Lösung entsteht). Es zeigte sich, daß der bei Platinierungslösungen übliche Bleiacetat-Zusatz unnötig war, da ohnehin schon ein tiefschwarzer Ueberzug erzielt werden konnte. Nach dem elektrolytischen Ueberziehen wurden die Bleche von anhaftenden Lösungsresten durch abwechselndes anodisches und kathodisches Behandeln — als letztes stets kathodisch — in doppelt-normaler, wie oben angegeben gereinigter Schwefelsäure befreit. Die Elektroden wurden alsdann in noch feuchtem Zustand in das Meßgefäß eingeführt.

Die Messung von palladinierten Pd-Elektroden ergab nun folgendes Bild (Tabelle 4): Ist die letzte kathodische Polarisation von kurzer Dauer gewesen, so gaste die Elektrode zwar während der Reinigungsbehandlung, aber nach dem Transport in das Meßgefäß trat keine merkliche Wasserstoffentwicklung mehr auf. Die Elektrode war nach dem Einsetzen stark positiv und ging allmählich auf + 53,0 mV. Sie zeigte also genau dasselbe Verhalten wie die glatten Pd-Bleche der Tabelle 1. Wird die kathodische Polarisation dagegen länger ausgedehnt, so ist die Elektrode nach

Tabelle 4.

Elektroden, H_2-gasend, durch Luft eingesetzt.

Versuch Nr.	Nach Einsatz 2 min	Endwert mV	Schwankung mV	Einstellzeit in h
1. Palladiniertes Pd.				
28	+79	+53	0,4	4
30	—26	0	3,0	5
31	—18	0,0	0,5	0,3
32	—24	0	1,5	3
35a	—23	0,0	0,2	3,5
2. Palladiniertes Pt.				
29	—18	0,0	0,1	0,8
3. Platiniertes Pd.				
33	—20	0	1,8	2,5
34	—34	0,0	0,4	5
35	—22	0,0	0,4	8
36	—22	0,0	0,5	5,5

Ueberführen durch die Luft hindurch negativ und gibt Wasserstoff im Meßraum ab. Dabei nähert sich ihr Potential langsam dem der platinierten Pt-Elektroden.

Die auftretenden Schwankungen sind auf Temperaturänderungen des Raumes zurückzuführen, worüber im Absatz 6 ausführlicher berichtet wird. Die Tabelle 4 enthält außer den untersuchten palladinierten Pd-Elektroden auch noch die Meßergebnisse, die an palladiniertem Pt und an platiniertem Pd ermittelt wurden. Bei palladiniertem Pt ist nur ein Versuch angegeben, da weitere Elektroden sich ganz entsprechend verhielten. Das palladinierte Platin zeigte am ehesten dasselbe Verhalten wie platiniertes Platin, das ja die übliche Bezugselektrode darstellt. Nur geht die Einstellung langsamer als bei den Platin-Bezugselektroden vor sich. Die Tabelle läßt ferner erkennen, daß platiniertes Palladium im wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt, wie palladiniertes Pd. Positive Potentialwerte wurden nicht beobachtet, wenn auch nicht besonders danach gesucht wurde.

Die Platinierung war in der üblichen Weise nach den Angaben von Lummer und Kurlbaum[15] mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und einem Zusatz von Bleiacetat vorgenommen worden. Zufällig fand ich, daß Hinzufügen einer geringen Menge von Palladiumchlorür statt Bleiacetat ebenfalls einen tiefschwarzen Platinüberzug hervorbringt. Damit wurde das Einschleppen des unedlen Blei's auf alle Fälle vermieden. Alle von mir untersuchten platinierten Pd-Elektroden waren mit dieser Lösung hergestellt worden. Nach dem Platinieren wurde dieselbe Reinigung (Polarisation) angewandt, wie bei dem aufgeführten palladinierten Palladium bzw. palladinierten Platin.

Deutliche Unterschiede der in Tabelle 4 aufgeführten Gruppen traten auf, wenn die Elektroden, nachdem sie praktisch dasselbe Potential wie die Pt/H_2-Elektroden angenommen hatten, einige Zeit der Atmosphäre ausgesetzt und danach wieder in den Meßraum gebracht wurden. Das Ergebnis ist folgendes:

1. Palladiniertes Pd nimmt nach Luftberührung von positiven Werten her das Potential $+ 52{,}4 \pm 0{,}2$ mV als Endwert an. Auch nach tagelangem Bespülen mit Wasserstoff wird dieser Wert nicht verlassen, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Newbery, bei dem in diesem Fall ein Zurückgehen auf das Potential Null stattfand.

15) Siehe z. B. Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, 4. Aufl. S. 161, (Leipzig 1925).

Die Elektroden zeigen also dasselbe Verhalten wie die glatten Palladiumbleche (s. Fig. 4), nur sind die Schwankungen bei den palladinierten Blechen viel geringer als an glattem Pd.

2. Palladiniertes Pt strebt von positiven Werten kommend dem reversiblen Wasserstoff-Potential zu, zeigt dabei aber ein längeres Verweilen ($1^1/_2$ Stunden) im Gebiet von 51÷52,7 mV, meistens bei + 52,7 mV, um schließlich das Potential Null der Pt/H_2-Elektrode anzunehmen.

3. Platiniertes Palladium geht von der positiven Seite ohne jeden Haltepunkt gleichmäßig nach Null. Die auftretenden Schwankungen bleiben in denselben Grenzen wie bei der ursprünglichen Einstellung vor dem Lufteinfluß.

Beim Hindurchblasen von Luft durch den Elektrolyten zeigten alle drei Gruppen genau wie unter B 3 kein Abweichen vom Potential Null.

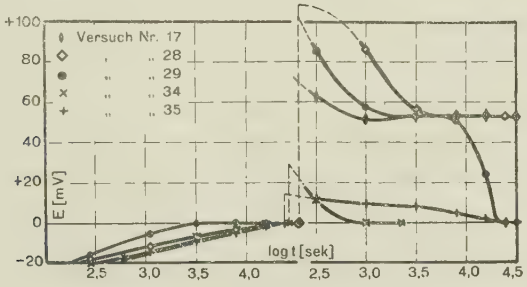

Fig. 4: Potentialeinstellung bei elektrolytischen Ueberzügen.

5. Glattes, polarisiertes Palladium.

Die Ergebnisse des vorigen Abschnitts legten die Vermutung nahe, daß die erreichten Potentiale eine Folge der Polarisation, wie sie mit der Reinigung verbunden ist, waren. Daher wurden glatte Palladiumbleche, die in der Methylalkoholflamme und in Wasserstoff geglüht waren, nach einer vorgenommenen kathodischen Polarisation untersucht. Dabei zeigte sich, daß die glatten Pd-Elektroden nach kathodischer Polarisation beim Einsetzen in das Meßgefäß ein negatives Anfangspotential hatten, lebhaft Wasserstoff abgaben, aber nur selten das Potential Null als Endwert annahmen. Entweder

erreichten sie das Potential der reversiblen Wasserstoff-Elektrode gar nicht, oder ihr Potential ging durch die Nullage hindurch zu positiven Endwerten verschiedenster Größe.

Anschließend hieran wurden auch anodisch polarisierte glatte Palladiumbleche untersucht. Man hat vielfach beobachtet[16], daß durch eine solche Behandlung die Elektroden besonders „aktiv" werden, d. h. zur schnellen Gleichgewichts-Einstellung mit Wasserstoff gebracht werden konnten. Die mit derart aktivierten Elektroden angestellten Untersuchungen ließen zwar deutlich eine schnellere Einstellung erkennen, aber die angenommenen Endwerte der Spannung gegen die Pt/H_2-Elektrode waren wechselnd. Wurden die Elektroden unmittelbar nach der anodischen Polarisation, also mit Sauerstoff beladen, gemessen, so zeigten sie stark positive Potentiale. Durch Bespülen mit Wasserstoff trat allmählich ein Absinken des Potentials ein, aber die Spannung lag nach über 24stündigem Warten immer noch bei positiven Werten.

Wurden die Elektroden nach dem Aktivieren im Meßraum selbst oder außerhalb desselben bis zur auftretenden Wasserstoffentwicklung als Kathode polarisiert, so zeigten sie bei der Messung wechselnde positive und negative Potentialwerte, aber nur in seltenen Fällen das Potential Null der Platin-Wasserstoff-Elektrode.

6. Temperatureinfluß.

Frühere Beobachtungen (siehe unter B 4 die Ausführungen zu Tabelle 4) ließen vermuten, daß ein Zusammenhang zwischen Temperatur- und Potential-Aenderung besteht. Es wurde daher das Verhalten einer Pd-Elektrode, die dasselbe Potential wie das der Platin-Wasserstoff-Elektrode angenommen hatte, bei einer Temperatur-Aenderung größeren Ausmaßes untersucht.

Ein Vorversuch ergab, daß die Bezugselektrode (schwarz-platiniertes Platin) der Temperatur-Aenderung in ihrer Gleichgewichtseinstellung schnell folgte: eine große platinierte Elektrode und eine kleine Platindraht-Elektrode, wie sie als Bezugselektrode diente, zeigten, gemeinsam einer Temperatur-Aenderung unterworfen, keine Potentialdifferenz gegeneinander.

Hierauf wurden platiniertes Palladium und palladiniertes Platin zur Untersuchung herangezogen. Diese Temperaturen wurden bei Temperatur-Anstieg zu negativen Potentialen, bei Temperatur-Er-

16) Siehe Fußnote 12.

niedrigung nach positiven Werten verschoben, bei Konstanthalten der Temperatur ging ihr Potential zu dem der reversiblen Wasserstoff-Elektrode wieder zurück.

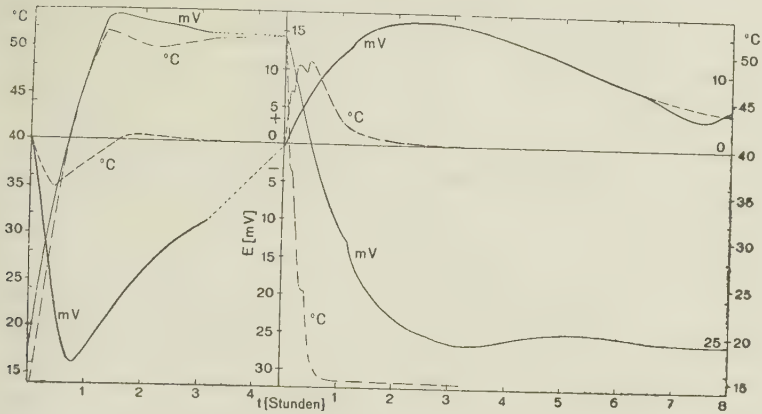

Fig. 5: Temperatur-Effekt von platiniertem Pd und palladiniertem Pt.

In Figur 5 ist das Potential und die zugehörige Temperatur gegen die Zeit für eine platinierte Palladium- und eine palladinierte Platin-Elektrode aufgetragen. Man erkennt sofort, daß die Elektroden durch eine Temperatur-Aenderung eine Aenderung ihrer Potentiale erfahren und im Laufe der Zeit wieder das ursprüngliche Potential annehmen. Eine größere Aenderung der Temperatur (Erhöhung oder Erniedrigung) erzeugt eine größere Aenderung des Potentials und umgekehrt. Wir haben also die Beziehung $E = f_1(t, \vartheta)$, wo E das Potential, t die Zeit und ϑ die Temperatur bezeichnen soll. Um die Funktion f_1 zu ermitteln, wurde von den beiden Variablen t und ϑ die Temperatur festgehalten: $d\vartheta/dt = 0$. Ich kann also nach einer Temperaturänderung (wodurch die Elektrode ein bestimmtes Potential erreicht) die Temperatur konstant halten, um zu einer Beziehung $E_2 = f_2(t)$ zu gelangen. Die Messung ergab hierfür $d \log |E| / dt = -a_2 = -0{,}0032$ für t in Minuten und $|E|$ in mV (siehe Fig. 6). Durch Integration und Einsetzen der Grenzen $t = 0$ und $t = t$ finde ich $|E_2| = 10^{-a_2 t} = 10^{-0{,}0032 \cdot t}$ Nun findet das zeitliche Abklingen des Potentials nach diesem Gesetz ja auch schon während der Zeit der Temperaturänderung statt. Die während dieser Periode (1) gemessenen Potentiale haben schon einen Abfall erlitten, also ist $|E_1| = E_{th} \cdot 10^{-0{,}0032 \cdot t}$. Ich muß also die gemessenen E_1 umrechnen in E_{th}, um die Gesetzmäßigkeit,

die während der Periode 1 herrscht, zu ermitteln. Ich fand die einfache Beziehung $E_{th} - E_{th\,0} = C \cdot (\vartheta_{t-2} - \vartheta_o) = 1{,}22 \cdot (\vartheta_{t-2} - \vartheta_o)$, wobei der Index t-2 anzeigt, daß das Potential um 2 Minuten in seiner Einstellung hinterherhinkt (siehe Fig. 6). Der Index o bezeichnet die zur Zeit $t = 0$ gehörigen Werte. So ergibt sich die endgültige Gleichung

$|E| - E_o = 1{,}22 \cdot (\vartheta_{t-2} - \vartheta_o) \cdot 10^{-0{,}0032 \cdot t}$ oder, da $E_o = 0$ ist,

$|E| = 1{,}22 \cdot (\vartheta_{t-2} - \vartheta_o) \cdot 10^{-0{,}0032 \cdot t}$.

Die Tabelle 5 soll zeigen, daß die nach dieser Gleichung errechneten Potentiale recht gut mit den gemessenen übereinstimmen.

Tabelle 5.

Potentiale bei Temperaturänderung (= Erhöhung).

t Minuten	ϑ_{t-2} °C	$\vartheta_{t-2} - \vartheta$ °C	E berechnet mV	E beobachtet mV
5	18,5	1,5	1,8	2,4
10	22,4	5,1	5,8	6.4
15	27,9	10,6	11,6	11,3
20	33,0	15,7	16,5	16,1
25	37,3	20,0	20,3	20,1
30	41,7	24,4	23,8	23,7
35	45,6	28,3	26,7	26,6
40	49,1	31,8	28,9	29,0
45	51,1	33,8	29,7	30,2
50	52,3	35,0	29,5	29,6
55	53,1	35,8	29,1	28,6
60	53,3	36,0	28,2	28,0
65	53,4	36,1	27,3	27,2
70	53,4	36,1	26,3	26,0
75	53,4	36,1	25,3	25,4
80	53,2	35,9	24,3	24,5
85	52,9	35,6	23,3	23,2
90	52,6	35,3	22,2	22,0
95	52,6	35,3	21,4	21,4
100	52,5	32,2	20,6	20,6
105	52,5	32,2	19,8	20,4
110	52,6	35,3	19,2	19,4
115	52,7	35,4	18,5	18,7
120	52,7	35,4	17,8	17,8
125	52,5	35,2	17,1	17,0
130	52,4	35,1	16,4	16,4
135	52,2	34,9	15,8	15,8
140	51,5	34,2	14,9	15,1
145	51,3	34,0	14,2	14,2
150	51,0	33,7	13,6	13,6
155	50,9	33,6	13,2	13,2
160	51,1	33,8	12,7	13,0
165	51,3	34,0	12,4	12,7
170	51,4	34,1	12,0	12,2
175	51,4	34,1	11,5	11,5
180	51,4	34,1	11,1	11,3
185	51,4	34,1	10,7	10,9
190	51,4	34,1	10,3	10,4

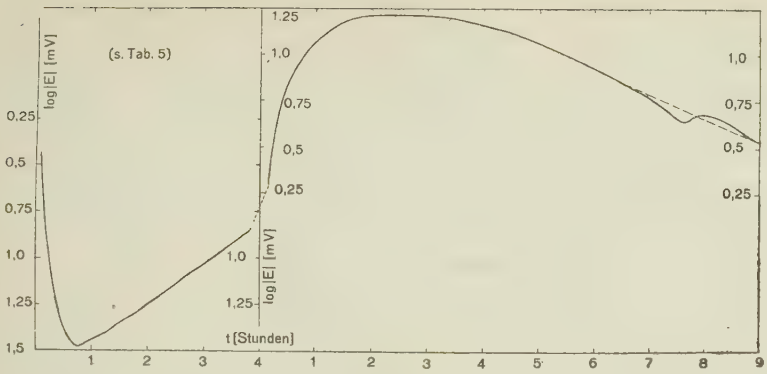

Fig. 6: Temperatureffekt. log E gegen t.

7. Konzentrationsänderung.

Nachdem gefunden war, daß durch eine Temperatur-Aenderung die Gleichgewichtseinstellung des Wasserstoffs an der Palladium-Elektrode verändert wurde, wurde eine Aenderung der Elektrolyt-Konzentration vorgenommen, um festzustellen, ob ein Variieren der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ebenfalls eine ähnliche Hemmung der Gleichgewichtseinstellung an Pd hervorruft. Eine rohe Messung ergab, daß nur ein kleiner Effekt zu erwarten war. Derartige kleine Potential-Aenderungen könnten aber auch durch Schwankungen der Raumtemperatur hervorgerufen werden. Deshalb mußten die Messungen im Thermostaten durchgeführt werden.

Es wurde zur Heizung ein elektrischer Tauchsieder für 220 Volt benutzt. Die Regulierung des Heizstromes geschah durch ein Röhrenrelais, das durch ein Quecksilberthermometer mit eingeschmolzenen Kontakten gesteuert wurde. Damit nicht durch Nebenschluß aus der 220 Volt-Leitung die Messung gestört würde, war es notwendig, während der kurzen Zeit der Spannungsbestimmung die 220 Volt-Leitung zweipolig abzuschalten.

Die Messung ging so vonstatten: in den beiden Kolben B und C der Fig. 1, in welchen sich Schwefelsäure verschiedener Konzentration, 5n und 0,02n, befand, wurde der Elektrolyt luftfrei gemacht und mit Wasserstoff gesättigt. Die so für die Messung vorbereiteten Flüssigkeiten konnten wahlweise durch Wasserstoff in den Meßraum hinübergedrückt oder aus ihm abgesaugt

werden. Damit war eine Störung durch Einwirkung der Luft ausgeschlossen. Mit dem Wechsel des Elektrolyten wurde stets erst begonnen, nachdem die zu untersuchenden Elektroden das Potential Null innehatten, sich also übereinstimmend mit den Bezugselektroden verhielten. Der Wechsel des Elektrolyten beanspruchte 2 Minuten. Ein Spannungsunterschied trat hierdurch nicht auf, es sei denn, daß das Potential bereits innerhalb 2 Minuten wieder das Potential Null angenommen hätte. Untersucht wurden Bleche aus glattem Palladium, schwarz-platiniertem Palladium und palladiniertem Platin.

C) Messungen an arbeitenden Elektroden aus glattem Pd.

Nachdem ruhende Palladium-Elektroden nach allen Richtungen auf ihre Eigenschaften geprüft waren, konnte ich nunmehr dazu übergehen, die Potentiale wasserstoffentwickelnder Palladium-Diffusions-Elektroden zu untersuchen. Es liegt eine ganze Reihe von Arbeiten[17-19], die über Diffusions-Elektroden berichten, vor. Systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit von Polarisationsstärke und dem Potential der der Polarisation abgekehrten Seite fehlen unter den bisherigen Messungen an Pd-Diffusions-Elektroden. Aus diesem Grunde wurden von mir Messungen über den Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Potential der Rückseite an Palladium-Elektroden vorgenommen. Ueber das Potential der Polarisationsseite liegen zahlreiche, auch systematisch durchgeführte Messungen von anderer Seite vor. Ich habe mich daher auf die Messung des Potentials der Rückseite beschränkt. Wie schon in der Einleitung bemerkt, diffundiert der an Palladium einseitig elektrolytisch entwickelte Wasserstoff mit besonderer Leichtigkeit durch das Metall hindurch und wird auf der Rückseite gasförmig wieder abgegeben — was besonders deutlich an dünnen Blechen zu beobachten ist. Gegen einen geeigneten Elektrolyten nimmt die Rückseite dabei alsbald Potentiale an, die negativer sind als das Potential der umkehrbaren Wasserstoff-Elektrode (mit Wasserstoff von Atmosphärendruck). Mit steigender Stromdichte steigt, wie ebenfalls schon bekannt ist, sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit als auch die Differenz gegen das reversible Wasserstoff-Potential. Eine solche Potentialmessung auf der Rückseite des Palladiums bietet den großen Vorteil, daß ein Ohmscher Spannungsabfall während der Polarisation nicht mitgemessen wird; die Bezugselektroden

17) Nernst-Lessing, Nachr. Göttinger Ges. 1902, 146 M.-P. K.
18) R. Köhler, Ztschr. Physikal. Chem. **135**, 369 (1928).
19) A. Schmidt, Die Diffusionsgaselektrode, Stuttgart 1923.

liegen ja außerhalb der Stromlinien des Beladungsstroms. Es ist also auch die Verwendung einer Haber-Luggin'schen Tastelektrode nicht erforderlich. Hiernach sind die Anforderungen, die an die Apparatur gestellt werden müssen, gegeben.

1. Beschreibung der Apparaturen.

Die Apparatur bestand aus zwei gleichartigen Teilen aus Jenaer Glas, zwischen die das Palladiumblech gelegt wurde. Jeder Teil — Figur 7 — bestand aus einem senkrechten weiteren Glasrohr A, das oben einen größeren Schliff trug und schräg nach unten in ein engeres Glasrohr auslief. Dieses ging in einen vertikalgestellten Flansch F über. Nach Zwischenlegen der Pd-Elektrode wurden die beiden Flansche durch zwei Hartgummischeiben mit untergelegten Gummipolstern mittels 4 Schrauben zusammengepreßt. Nahe dem Flansch war ein dicht vor die Pd-Elektrode reichendes Gaszuleitungsrohr eingeschmolzen, an das wieder ein Rundkolben, analog B oder C der Figur 1, angeschlossen war. In den großen Schliffeinsatz waren alle übrigen Zuleitungen eingeschmolzen oder durch kleine Schliffe auswechselbar eingesetzt: Gasableitung mit Flüssigkeitsverschluß, Bezugselektroden, Platinanode, bzw. Verbindung zu abgetrenntem Anodenraum (evtl. noch hinzukommend Haber-Luggin'sche Kapillare). Alle Zuleitungen waren so gebogen, daß die ganze Apparatur unter eine mit Wasserstoff gefüllte Glasglocke in eine große Glasschale gestellt werden konnte, die als Absperrflüssigkeit Wasser enthielt. So war die Gefahr, daß Sauerstoff der Luft an die aus dem Flansch herausragenden Teile des Palladiums gelangen konnte, auf alle Fälle vermieden.

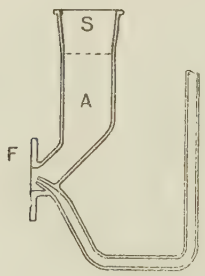

Fig. 7:
Apparat 1 für Diffusions-Elektroden.

Beim Arbeiten mit dieser Apparatur 1 stellte sich heraus, daß sie nicht in allen Fällen zu gebrauchen war, denn die Pd-Bleche waren nach mehrfacher Polarisation so stark deformiert, daß nur bei starkem Zusammenpressen der beiden Gefäßteile eine dichte Verbindung zu erzielen war. Mit Flanschen war eine Dichtung, wenn man von zwischengelegtem Gummi absah, nicht zu erreichen. Aus

diesem Grunde wurde daher eine zweite Apparatur (Figur 8) gebaut, von der eine Hälfte bildlich dargestellt ist. Hier wurde das Pd-Blech direkt zwischen 2 mm starke Jenaer Glasrohre, die die nötigen Schliffansätze trugen, gelegt. Es konnte so ein sehr kräftiges Zusammenpressen erfolgen, ohne daß das Glas zerbrach, da die Auflagefläche sehr viel kleiner war als bei der Anordung mit Flansch. Um in den beiden Rohren, die den Polarisationsraum und den Meßraum darstellten, eine Ansammlung von Wasserstoff zu verhindern, war die Gasableitung möglichst nahe der Palladium-Elektrode angesetzt. Die gleichen Einsätze wie bei der ersten Apparatur (Figur 7) waren auch bei diesem Apparat vorhanden. Als Anode wurde wieder ein dicker blanker Platinstift verwandt. Entweder war die Anode direkt in den Polarisationsraum mittels Schliff eingesetzt, oder sie befand sich in einem gesonderten Anodenraum, der durch einen Schliff mit dem Raum A verbunden wurde. Dadurch konnte vermieden werden, daß der anodisch gebildete Sauerstoff an das Palladiumblech diffundieren konnte. Bei großen Polarisations-Stromstärken geriet der Elektrolyt in der engen Rohrverbindung ins Sieden, sodaß der Beladungsstrom hierdurch unterbrochen wurde. Dann mußte die Anode direkt in den Raum A eingesetzt werden. Nach früheren Erfahrungen, die gemacht worden waren, war unter den Umständen meiner Messungen eine Beeinflussung der stark gasenden Palladium-Kathode durch den gebildeten Sauerstoff nicht zu befürchten. In derselben Weise wie bei Apparat 1 konnte durch eine übergestülpte Glasglocke mit Wasserstoff ein Ausschluß der Luft erzielt werden.

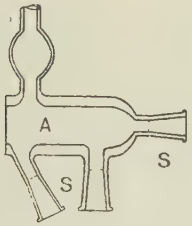

Fig. 8:
Apparat 2 für Diffusions-Elektroden.

2. Stromspannungskurven.*

Da die Apparatur 2, mit der die Stromspannungskurven aufgenommen wurden, einen inneren Durchmesser von 16 mm besaß, so betrug sowohl die Palladium-Oberfläche, die der kathodischen Polarisation unterworfen wurde, als auch die Pd-Oberfläche der ihr abgewandten Seite („Rückseite") 2,0 cm². Bei meinen Untersuchungen wurde während einer Polarisation immer nur das Po-

*) — — — zunehmende Stromdichte, ——— abnehmende Stromdichte.

tential der Rückseite bestimmt — vgl. die Einleitung von C —. Die Stromstärke I variierte ich innerhalb möglichst weiter Grenzen: als unterer Wert der Stromdichte $i = I/q$ wurde mit wenigen Ausnahmen 0,0075 Amp/cm² gewählt, da bei noch kleineren Werten die Potentialeinstellung zu träge verläuft; die höchsten verwendeten Stromdichten betrugen 0,375 Amp/cm², weil durch höhere Beladungsströme der Elektrolyt — selbst wenn bestleitende Schwefelsäure benutzt wurde — sich zu stark erwärmte. Für q wurde die makroskopisch ausgemessene Oberfläche der Rechnung zugrunde gelegt.

Der Polarisationsstrom, von einer Akkumulatorenbatterie hoher Kapazität geliefert, wurde durch ein Präzisionsamperemeter von Siemens und Halske gemessen und durch Schiebewiderstände einreguliert. Um Aenderungen im Widerstand der Zelle möglichst unwirksam zu machen, arbeitete ich mit großem äußerem Widerstand, was eine hohe Spannung der Batterie erforderte. Bei größeren Stromdichten mußte die Spannung der Polarisationsbatterie 32 V betragen, bei den kleineren Stromdichten genügten 6 V.

Die Stromstärke wurde bei einer Messungsreihe schrittweise geändert und das zugehörige Potential bestimmt. Nach jeder Aenderung der Stromdichte dauerte es stets eine gewisse Zeit, bis sich auf der Rückseite ein Annähern an ein bestimmtes Potential ausbildete. Um nicht unbequem lange Zeit warten zu müssen, wurde, sobald das Potential innerhalb einer Minute keine Aenderung von mehr als 0,4 mV erfuhr, die Stromstärke für die nächste Bestimmung einreguliert. In den Gebieten größerer Stromdichte konnte eine Uebereinstimmung der Potentialwerte von 0,2 mV zugrunde gelegt werden, ohne daß durch diese Forderung die Einstellzeit übermäßig lang wurde.

Besonders durch stärkere Beladung änderte sich die Temperatur der Meßanordnung. Da ein Einbau der Apparatur in einen Thermostaten nur mit größten Schwierigkeiten möglich gewesen wäre, so wurde hierauf verzichtet und in Kauf genommen, daß die Potentiale bei höheren Stromdichten bei einer höheren Temperatur bestimmt wurden als die bei niedrigeren Stromdichten.

Die Wirkung der Temperaturänderung wurde in einer besonderen Meßreihe festgestellt und soll in einem folgenden Abschnitt mitgeteilt werden, jedoch sei schon hier bemerkt, daß die Temperatur während der Messung im Mittel um 6°C ansteigt und das Potential bei der höchsten verwendeten Stromdichte um 0,5 mV pro Grad C wächst.

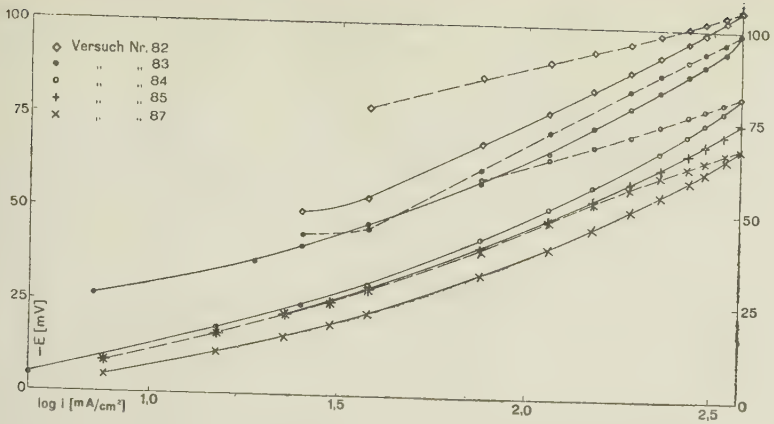

Fig. 9: Strom-Spannungskurven an Pd-Diffusions-Elektroden.

Figur 9 zeigt die Ergebnisse der Strom-Spannungsmessungen in 5n-Schwefelsäure an glatten Pd-Elektroden, die vorher in der Methylalkohol-Flamme ausgeglüht worden waren. Als Koordinaten sind das Potential (der der Polarisation abgewandten Seite) und der Logarithmus der Stromdichte i gewählt. So ist zu erkennen, daß die gezeichneten Kurven eine angenähert logarithmische Funktion darstellen. Nach den Messungen mit zunehmender Stromdichte wurden die mit abnehmender unmittelbar angeschlossen. In verschiedenen zeitlichen Abständen folgten Wiederholungen der Messung; falls nicht besonders angemerkt, betrug die Pause weniger als $1^1/_2$ Stunden. Die Tabelle 6 enthält die Werte für die Neigung der Kurven der Figur 9 für kleine und große Stromdichten getrennt aufgeführt. Es fällt sofort die Abweichung des ersten aufsteigenden Astes auf, die Neigung ist hier —0,0245, während die zeitlich später gemessenen Aeste den Wert —0,053 besitzen.

Tritt für die Pd-Elektrode eine längere Ruhepause ein, wo sie sich selbst überlassen bleibt, so finde ich bei den nächsten Messungen mit ansteigenden Stromdichten genau dasselbe Verhalten wie im Anfang: die erste Kurve besitzt eine viel geringere Neigung als die folgenden, nämlich — 0,0265 gegen das Mittel der folgenden Kurven mit —0,045.

Wird an ein und derselben Pd-Diffusions-Elektrode die Polarisation wiederholt, so weichen ihre Stromspannungskurven, wie aus Figur 9 ersichtlich, immer mehr von der Geraden ab: die Be-

ziehung zwischen Spannung und Stromdichte, die anfänglich logarithmisch war, nähert sich immer mehr der linearen.

Tabelle 6.

Glattes Pd $-dE/d \log i$.

Versuch Nr.	Stromdichten 0,0375—0,1125 Amp/cm² aufwärts	abwärts	Pause	Stromdichten 0,1125—0,375 Amp/cm² aufwärts	abwärts
82	0,027			0,024	
		0,050			0,0525
83	0,0535			0,0535	
		0,035			0,0525
83a	0,0545			0,0545	
		0,033			0,0525
			34 h		
84	0,0265			0,0265	
		0,038			0,046
84a	0,0445			0,0445	
		0,038			0,048
85	0,041			0,047	
		0,038			0,048
86		0,037			0,048
			11 h		
87	0,037			0,041	
		0,035			0,0435
			24 h		
88		0,037			0,045

3. Temperatureinfluß.

Da durch den Polarisationsstrom selbst bei Anwendung von 5n-Schwefelsäure eine merkliche Temperaturerhöhung eintrat, auch bei den nicht-arbeitenden Elektroden durch Temperaturänderung eine Störung des Gleichgewichtes festgestellt wurde, so stellte ich eine gesonderte Untersuchung an über die Temperatureinflüsse auf das Potential, das sich während einer Polarisation auf der Rückseite des Pd-Bleches einstellt.

Bei konstanter Polarisations-Stromdichte wurde die Temperatur von 20 °C bis 80 °C und umgekehrt verändert. Um die Temperatur möglichst schnell und bequem variieren zu können, versah ich die Rohre der Meßapparatur mit einer elektrischen Heizwicklung. Nach den Erfahrungen des Abschnittes B 6. schien es ratsam, die Heizspannung ziemlich niedrig zu halten. Es wurde deshalb ein dickes Chromnickelband, das große Stromstärken aufnehmen konnte und so selbst bei geringer Spannung eine große Heizlei-

stung hatte, nach Unterlegen von dünnen Glimmerstückchen auf den zylindrischen Teil der Rohre (Fig. 8) gewickelt. Die Heizstromquelle war eine große Akkumulatorenbatterie von 6 V, durch Schwefelklötze isoliert. Die Potentialmessung wurde durch unerwünschten Nebenschluß nicht gestört, wenn ich die beiden Enden der Heizwicklungen, die der Pd-Elektrode zugewandt waren, zum gemeinsamen negativen Pol machte und die abgekehrten Enden nach Zwischenschalten von Regelwiderständen zum positiven Pol der Heizbatterie führte.

Zur Bestimmung der Temperatur dienten Thermo-Elemente (Eisen-Konstantan). Die eine Lötstelle wurde auf Zimmertemperatur gehalten und in Watte gepackt, um kleine Temperaturschwankungen des Raumes auszuschalten, die andere Lötstelle befand sich in einem dünnwandigen Glasrohr und war mittels Schliff in das Rohr A der Figur 8 nahe der Pd-Diffusions-Elektrode eingesetzt. Sowohl auf der Polarisationsseite als auch auf der entgegengesetzten Seite war ein Thermoelement eingebaut. Die Thermoströme wurden durch zwei empfindliche Zeiger-Galvanometer mit Torsionsaufhängung gemessen, wobei durch geeignet gewählte Vorschaltwiderstände die Instrumente so einreguliert waren, daß ein Grad Temperaturänderung gerade einen Teilstrich ausmachte.

Die Messungen an der arbeitenden Elektrode ergaben, daß das Potential der Rückseite des Bleches mit Steigerung der Temperatur sich nahezu proportional veränderte und zwar negativer wurde, entsprechend bei Temperatur-Erniedrigung positiver (siehe Fig. 10 und Tabelle 7).

Tabelle 7.
Temperatureinfluß, glattes Pd, arbeitende Elektrode.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Differenz	Potential mV	Differenz
101	20	5	— 51,6	2,4
	25		— 54,0	
	25	55	— 54,0	24,0
	80		— 78,0	
101a	25	55	— 28,0	20,0
	80		— 48,0	

Die Beladungsstromdichte betrug bei Versuch 101 (ausgezogene Kurven der Figur 10) 0,375 Amp/cm², bei Versuch 101 a (gestrichelt gezeichnete Kurve) 0,075 Amp/cm².

Fig. 10: Temperatur- und Potentialänderung an arbeitenden Pd-Elektroden.

In Figur 10 sind die Ergebnisse der Versuche 101 und 101 a (vgl. Tabelle 7) gezeichnet; bei Versuch 101 ist die Temperaturkurve der Polarisationsseite (p) und der Rückseite (d) getrennt eingezeichnet, da die Temperatur hier in verschiedener Weise geändert wurde. Weitere, hier nicht aufgeführte Messungen ergaben ähnliche Ergebnisse.

Es ist demnach das Potential der Rückseite der arbeitenden Elektrode eindeutig von der Temperatur abhängig. Der Temperaturkoeffizient ist negativ, da bei erhöhter Temperatur das Potential negativer ist; er ist bei höherer Beladungsstromdichte größer als bei geringerer. Die Temperatur der Polarisationsseite scheint den Haupteinfluß auszuüben — vgl. die ausgezogenen Kurven für das Potential und die beiden Temperaturkurven, die die Temperatur der Polarisations- und der Rückseite darstellen. Die Pd-Diffusions-Elektroden ließen bei Temperaturänderung eine Störung der bei ruhenden Elektroden unter B 6. beschriebenen Art nicht erkennen.

4. Zeitliche Aenderungen bei kathodischer Polarisation: Alterung.

Wie schon im vorletzten Absatz C 2. angedeutet, zeigen die in zeitlichem Abstand aufgenommenen Stromspannungskurven, daß die Elektroden nach Erreichen derselben Untersuchungsbedingungen doch nicht wieder das gleiche, sondern ein anderes Potential annehmen: d. h. es hat eine Alterung stattgefunden. Wenn ich jetzt verfolge, wie sich das Potential durch die Alterung verändert, so finde ich bei Wiederholung der Messung vorwiegend eine Parallelverschiebung der Kurven E gegen log i in Richtung zu weniger negativen Potentialen oder größeren Stromdichten. Deshalb wurde für die Berechnung der Stromdichte i die makroskopisch ausgemessene Oberfläche q zugrunde gelegt, ohne weiter zu berücksichtigen, daß die wahre Oberfläche — und damit die wahre Stromdichte — tatsächlich eine etwas andere ist, als die ausgemessene.

In Figur 9 würde eine Parallelverschiebung bereits durch eine Verringerung der Ueberspannung, wie sie sich schon bei einer Vergrößerung der wirksamen Oberfläche ergibt, in demselben Sinne zustande kommen, wie bei der Alterung ermittelt wurde. Denn bei einer Verringerung der Ueberspannung der Polarisationsseite muß notwendig auch das Potential der abgewendeten Seite verringert erscheinen — wenn man eine Vergrößerung der Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff durch Pd als unwahrscheinlich ausschließt —. Aber auch eine Vergrößerung des Diffusionswiderstandes im Palladium für Wasserstoff könnte die Erscheinungen, die bei Alterung aufgefunden wurden, richtig erklären; ob dabei die Erschwerung der Diffusion durch Strukturänderungen im Palladiumgitter oder durch teilweises Verstopfen der Oberfläche durch Verunreinigungen (vorwiegend der Polarisationsseite) hervorgerufen wird, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

5. Anodische Vorbehandlung an Pd-Diffusions-Elektroden.

Es wurde bereits oben erwähnt, daß die Pd-Bleche durch Verunreinigungen für Wasserstoffdurchtritt verstopft sein könnten. Danach lag es nahe, die schon unter B 5. gestreifte Reinigung durch anodische Polarisation jetzt auf die Diffusions-Elektroden anzuwenden. Es wurde früher gesagt, daß die anodische Vorbehandlung die Pd-Bleche besonders aktiviert[20], auch ein Herauslösen

20) Siehe Fußnote 12.

der unedlen Elemente bewirkt. Dabei ist aber zu bedenken, daß diese Behandlung daneben eine gewisse Aufrauhung der Oberfläche verursacht, wie sie auch durch Anätzen[21] erzielt werden kann.

Die zu untersuchenden 0,05 mm Pd-Bleche wurden außerhalb der Meßapparatur zwischen zwei gleichweit entfernten Platinkathoden in zweifach normaler, gereinigter Schwefelsäure anodisch polarisiert. Zunächst betrug die Stromdichte 0,015—0,020 Amp/cm²; dabei bildeten sich Schlieren von Palladiumsalzlösung. Wegen der sichtbaren Auflösung des Palladiums wurde dann im folgenden die anodische Stromdichte auf 0,01 Amp/cm² verringert, wobei kein Auflösen bemerkt wurde. Die Dauer der anodischen Behandlung wurde schrittweise verlängert.

Die so vorbehandelten Bleche wurden dann in die Apparatur eingespannt und mit einer Stromdichte von 0,375 Amp/cm² kathodisch polarisiert. Das sich ausbildende Potential der Rückseite bestimmte ich alle Minute. Die schließlich erreichten Endwerte waren meistens positiver, selten negativer als das Potential der nicht anodisch vorbehandelten Elektrode gefunden worden.

Tabelle 8.

Potential-Einstellung nach anodischer Vorbehandlung.

Versuch Nr.	Polarisations-dauer in min	anodisch Amp/cm²	negative Potentiale in mV nach 5	10	12	20 min
104	0	0,02	61,5	64,8	67,0	—
	10	„	61,0	65,6	67,6	—
104a	60	„	56,0	54,5	55,4	57,0
105	240	„	78,0	77,4	77,2	77,0
105a	660	„	53,4	50,9	50,7	50,6
106	0	0,01	59,3	58,1	59,1	59,7
	10	„	54,6	57,0	58,0	58,1
107	20	„	59,0	58,3	60,4	61,9
107a	40	„	58,0	54,7	54,3	54,9
108	100	„	64,0	58,5	58,4	58,5
108a	260	„	51,0	50,7	50,8	50,8
109	640	„	81,0	73,3	73,7	73,7
109a	1040	„	56,3	55,6	55,5	55,5

Wenn ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Potential, das bei kathodischer Polarisation an der Rückseite gemessen wurde, und der Dauer der anodischen Vorbehandlung auch nicht zu erkennen ist, so wurde doch bestätigt gefunden, daß die Potentialeinstellung dadurch beschleunigt wird. Ferner fiel auf, daß das Potential, das nach dem Einsetzen natürlich von positiven Werten kam, schnell negativer wurde, um dann, gelegentlich ein flaches Minimum durch-

21) M. Volmer u. H. Wick, Ztschr. Physikal. Chem. A **176**, 164 (1933).

laufend, auf den endgültigen Wert zu gehen. Dies könnte ein Hinweis sein, daß die Elektrode Sauerstoff enthält, der langsam aus dem Innern kommend, sich erst mit dem kathodisch entwickelten Wasserstoff umsetzen muß. Durch einfaches Bespülen mit gasförmigem Wasserstoff wurde der Sauerstoff — wie frühere Versuche in B 5. zeigten — nicht beseitigt.

Eine wesentliche Aenderung durch die anodische Vorbehandlung der Pd-Elektroden wurde sichtbar, als ich mit diesen Blechen Stromspannungskurven (genau wie unter C 2.) untersuchte. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9. Die Kurven sind in Figur 11 dargestellt. Um Vergleiche mit den Kurven der Figur 9 anstellen zu können, wurden die anodisch gereinigten Elektroden in der Methylalkohol-Flamme ausgeglüht und ebenfalls mit 5n-Schwefelsäure als Elektrolyt untersucht.

Tabelle 9.

—dE/d log i. 45 min anodisch vorbehandeltes glattes Pd.

Versuch Nr.	niedere Stromdichte 0,0375—0,1125 Amp/cm² aufwärts	abwärts	Pause	höhere Stromdichte 0,1125—0,375 Amp/cm² aufwärts	abwärts
90	0,028			0,0295	
		0,0295			0,045
			2½ h		
91	0,0245			0,024	
		0,030			0,047
			12 h		
92	0,030			0,035	
		0,0315			0,042
			7 h		
93a	0,030			0,035	
		0,031			0,042
93		0,032			0,0445
erneut aktiviert (45 min.)					
94	0,0295			0,031	
		0,043			0,035
94a	0,0365			0,0425	
		0,043			0,0345
			10 h		
95	0,0225			0,0305	
		0,029			0,040
95a	0,024			0,030	
		0,029			0,038
			24 h		
96	0,024			0,030	
		0,036			0,038

Ein prinzipieller Unterschied gegen die Stromspannungskurven der Figur 9 besteht darin, daß sich hier die Kurvenneigung der

aufsteigenden Aeste kaum zeitlich ändert, oder zum mindesten nur außerordentlich wenig verringert hat. Ich finde, daß sowohl die auf- und absteigend gemessenen Kurven einander angenähert sind, als auch die Kurventeile für die verschiedenen Strombereiche in den Neigungen übereinstimmen (d. h. die logarithmische Beziehung besser erfüllt ist).

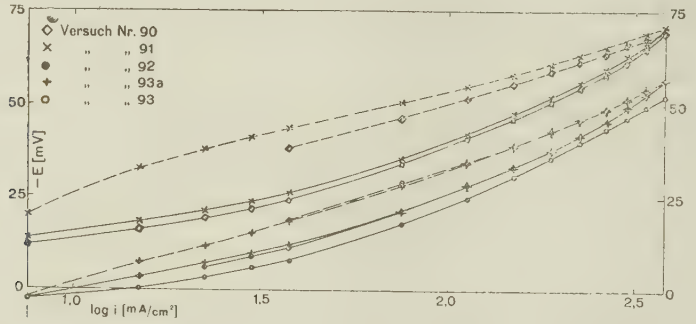

Fig. 11: Stromspannungskurven nach anodischer Vorbehandlung.

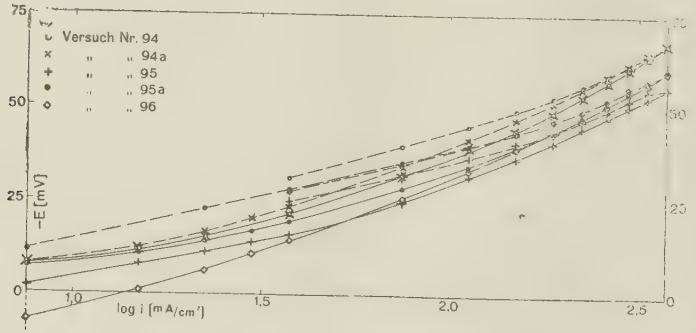

Fig. 12: Stromspannungskurven nach abermaliger anodischer Vorbehandlung.

Es fehlen in den Figuren 11 und 12 die besonders hohen Absolutwerte des Potentials für die höchsten untersuchten Beladungsstromdichten, die auf dem Bild 9 in den zeitlich zuerst aufgenommenen Kurven beobachtet wurden. Dort wurde z. B. bei der Beladungsstromdichte von 0,375 Amp/cm² als zeitlich erstes Potential ein solches von —100 mV gemessen, das infolge Alterung allmählich auf —70 mV zurückging. Die Messungen wurden nicht weiter verfolgt, sodaß über ein weiteres Absinken nichts ausge-

sagt werden konnte. Hier hingegen bei den anodisch vorbehandelten Blechen, die den Figuren 11 und 12 zugrunde liegen, tritt unter denselben Bedingungen nur ein Höchstwert von —70 mV, der schon in kurzer Zeit einem stationären Endwert von —54 mV zustrebte, auf. Bei erneuter anodischer Behandlung liegen die entsprechenden Werte (Fig. 12) bei —67 mV und —54 mV. Mit wiederholter Reinigung durch anodische Polarisation wird die zeitliche Veränderung der Potentiale geringer. Im übrigen zeigen die Figuren 11 und 12, daß im allgemeinen die lineare Beziehung zwischen E und log i auch hier bei den aufsteigenden Aesten besser erfüllt ist als bei den absteigenden.

6. Vergiftung von Pd-Diffusions-Elektroden.

Die zeitliche Aenderung des Potentials von Pd-Elektroden wurde bei den folgenden Messungen an vergifteten Elektroden vorgenommen. Als zugesteztes Gift wurde Arsenik verwandt, das nur dem Elektrolyten auf der Polarisaitonsseite beigegeben wurde. Die Menge des As_2O_3 wurde so hoch gewählt — 16 mg/lit —, daß nach den Angaben von Aten und Mitarbeitern [22] sicherlich mit einer Vergiftung der Elektroden zu rechnen war.

Die Messungen gliederten sich folgendermaßen: anodisch vorbehandelte Elektroden wurden in der Apparatur 2 (Fig. 8) in 5n gereinigter Schwefelsäure polarisiert und dabei auf der Rückseite das Potential in Abhängigkeit von der Beladungsstromdichte bestimmt. (Figur 13, ausgezogene Kurven). In derselben Weise folgten dann die Messungen mit einem arsenhaltigen Elektrolyten. Nachdem damit zwei Meßreihen (gestrichelte Kurven) ausgeführt waren, wurde für eine dritte Meßreihe der arsenhaltige Elektrolyt erneuert, sodaß sich weitere Mengen As an der Elektrode niederschlagen konnten. Hierauf wurden die Elektroden ausgebaut und sieben Stunden mit 0,01 Amp/cm² anodisch behandelt. In $^1/_3$ dieser Zeit hätte das gesamte Arsen aus der Pd-Elektrode herausgelöst sein können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Figur 13 niedergelegt.

Aus Zeitersparnis sind die gewöhnlichen, schon bekannten Kurven nur abwärts gemessen worden. Die aufwärts zu messenden Kurven würden gegenüber diesen — siehe Tabelle 8 — etwas kleinere Zahlen für —dE/d log i ergeben.

---

22) A. H. W. Aten, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **46**, 417 (1927).

Tabelle 10.

— dE/d log i bei Vergiftung.

Versuch Nr.	Stromdichten Amp/cm² 0,0375—0,1125 aufwärts	abwärts	Stromdichten Amp/cm² 0,1125—0,375 aufwärts	abwärts
		Vor Vergiftung:		
106		0,026		0,033
107		0,0195		0,0255
108		0,014		0,0225
108a		0,014		0,019
		Nach Vergiftung:		
109	0,0125		0,0195	
		0,0145		0,0185
109a	0,0165		0,0115	
		0,010		0,010
110	0,020		0,0175	
		0,014		0,008
		Nach anodischer Polarisation:		
111		0,017		0,027
112		0,017		0,021

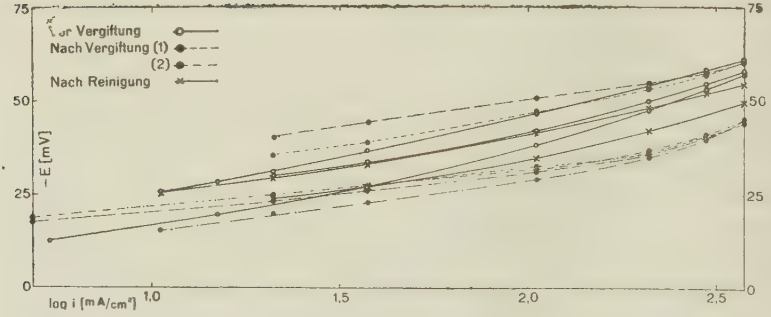

Fig. 13: Stromspannungskurven bei Vergiftung durch Arsenik.

Bei Betrachten der Tabelle 10 und Figur 13 fällt auf, daß durch die Vergiftung des Elektrolyten bzw. der Pd-Elektrode schon bei der ersten Meßreihe die Neigung der Stromspannungskurve geringer wurde, jedoch das Potential erst durch längere kathodische Polarisation auf positivere Werte fiel (wie bei der zweiten Meßreihe beobachtet wurde). Später änderte sich das Potential zeitlich nicht mehr, d. h. der Endzustand war erreicht. Erneute Vergiftung ergab keine weitere Aenderung: die Kurve fiel mit der vorhergehenden praktisch zusammen. Nach der Vergiftung ist besonders

bei kleineren Stromdichten die Neigung der aufsteigenden und absteigenden Aeste fast gleich und kleiner als bei den nicht-vergifteten Kurven. Nach erneuter anodischer Reinigung zeigen die Stromspannungskurven im großen und ganzen dasselbe Aussehen wie die Kurven vor der Vergiftung. Einerseits ist dieses Ergebnis ein Hinweis, daß die anodische Vorbehandlung tatsächlich unedlere Elemente aus den Pd-Elektroden herauslösen kann, andererseits läßt sich aus dem abweichenden Verhalten der mit Arsenik vergifteten Elektroden schließen, daß bei den früher untersuchten Elektroden eine Vergiftung nicht vorgelegen haben kann.

7. Zeitliches Abklingen des Potentials nach kathodischer Polarisation.

Als letztes wurde das zeitliche Abklingen des Potentials nach Abschalten des Polarisationsstromes gemessen und zwar auf beiden Seiten der Elektrode. Die Messungen konnten etwa 30 Sekunden nach Stromöffnung begonnen werden und wurden etwa $2^1/_2$ Stunden lang fortgesetzt.

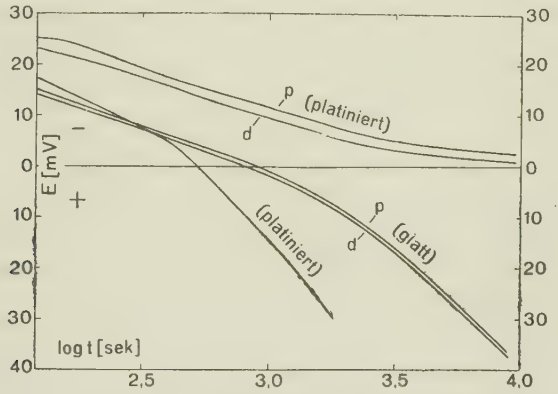

Fig. 14: Zeitliches Abklingen nach kathodischer Polarisation.

In Abbildung 14 sind die Ordinaten die Potentiale, die Abscissen die Logarithmen der Zeit in Sekunden, da nach der in der Einleitung mitgeteilten Gleichung das Bestehen einer logarithmischen Beziehung zwischen Potential und Zeit zu erwarten war. Trotzdem in relativ weitem zeitlichen Abstand nach dem Abschalten des Stromes das Potential gemessen wurde, sind die gezeichneten Kurven E zu log t angenähert linear. Soweit das Abklingen des Potentials auf beiden Seiten gemessen wurde, liefen die Kur-

ven in gleichbleibendem Abstand nebeneinander her, und stimmten die beiden Potentiale bis auf weniger als drei mV überein. Allerdings sind die Kurvenneigungen bei negativen Potentialen anders als bei positiven. Die Tabelle 11 enthält eine Zusammenstellung der Richtungszahlen B.

Tabelle 11.

Zeitliches Abklingen des Potentials. Kurvenneigung B.

Versuch Nr.	Im Gebiet negativer		positiver Spannung	
1			0,076	
2	0,012			
65	0,019		0,050	
66	0,022	Mittel		Mittel
67	0,0175	0,0173	0,048	0,0634
68	0,0133			
70	0,019			
77			0,056	
80	0,0165			

Die Versuche Nr. 67, 68 und 80 wurden ausnahmsweise an platinierten Palladium-Elektroden vorgenommen.

D) Besprechung der Ergebnisse.

In der Diskussion der vorstehend geschilderten Ergebnisse sollen vorwiegend die Zusammenhänge erörtert werden, die für die in der Einleitung angeschnittenen Fragen von Bedeutung sind.

Eine große Anzahl von Stromspannungskurven sind gemessen worden, eine Uebersicht geben die Figuren 9, 11, 12 und 13 und die Tabellen 6, 9 und 10, die die Neigungszahlen der Kurven enthalten. Ein Blick auf die Tabellen zeigt sofort, daß die Zahlen eine sichere Entscheidung über die Gültigkeit der Tafel'schen oder der Volmer'schen Theorie nicht gestatten. Die Werte für $-dE/d \log i$ schwanken in recht weiten Grenzen; doch kann soviel festgestellt werden, daß in keinem Fall hierfür ein Wert größer als 0,055 beobachtet wurde. Die Tafel'sche Theorie verlangt den Zahlenwert 0,029, die Volmer'sche Theorie dagegen 0,116. Es bleibt also kaum ein anderer Ausweg übrig, als anzunehmen, daß sich die Mechanismen, die von Tafel und von Volmer für die Potentialbildung angenommen werden, überlagern. Ganz besonders gilt diese Annahme für die Erklärung der in Tabelle 6 mitgeteilten Werte, wo die Neigung für die kleinen Stromdichten und die jeweils zuerst gemessenen Kurven nahezu den Wert von Tafel annimmt, während bei den höheren Stromdichten immer mehr ein Abweichen in Richtung auf den von Volmer geforderten Zahlenwert eintritt. Die in Tabelle 9 niedergelegten Daten für anodisch vorbehandelte Pd-Elektroden stimmen mit ganz wenigen Ausnahmen mit dem von der Tafel'schen Theorie geforderten Wert überein. Besonders auffallend ist, daß eine Vergiftung der Elektroden, wie in Tabelle 10 und Figur 11 zu erkennen, zu einer Verringerung der Neigungszahlen führt, und eine Verringerung des Potentials an der Rückseite der Elektrode hervorruft. Dieses Ergebnis läßt sich qualitativ durch die Anschauung erklären, daß durch die Vergiftung ein Verstopfen der Elektrodenoberfläche eintritt und damit eine Erschwerung der Diffusion des Wasserstoffs durch die Pd-Elektrode hindurch. Eine Vergiftung wird aber nicht nur das Potential der Polarisationsseite

verändern, sondern auch die Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs durch das Pd und damit das Potential der Diffusionsseite. Durch die Vergiftung wird bei meinen Versuchen überwiegend eine Erschwerung der Diffusion hervorgerufen: daher die positiveren Potentiale.

Es ist doch wohl die Annahme berechtigt, daß für die Potentialausbildung der Vorder- und der Rückseite dieselben Gesetze gelten. Dann ist $E_P = K_1 \log c_P$, bzw. $E_D = K_2 \log c_D$, wo E das Potential und c die Konzentration der H-Atome bedeuten, der Index D und der Index P sich auf die Diffusions- bzw. Polarisationsseite beziehen. Ueber den Zusammenhang zwischen c_P und c_D ist nichts Genaueres bekannt, doch können diese Werte nicht sehr verschieden voneinander sein, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome durch das Palladiuminnere groß ist.

Wenn man die Versuche über das zeitliche Abklingen des Potentials nach Abschalten des Polarisationsstromes heranzieht (Fig. 14), so sieht man, daß die Potentiale der beiden Seiten der Elektrode sich nur um wenige mV unterscheiden, und daß die Kurven, die das Potential der Polarisations- bzw. Diffusionsseite angeben, ganz eindeutig das gleiche Aussehen zeigen. Das bedeutet aber fast gleiche Konzentrationen der potentialbedingenden Wasserstoffatome für die beiden Seiten des Pd-Bleches, wie sie nur als Folge einer großen Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome durch das Pd möglich sind. Damit ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß c_D und c_P nicht sehr voneinander abweichen, was ja für die quantitative Auswertung der Kurvenneigung meiner Stromspannungskurven Voraussetzung war.

Ich möchte zum Abschluß dieser Ueberlegungen noch einmal betonen, daß, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, das Auftreten negativer Potentiale auf der Rückseite wasserstoffentwickelnder Palladiumbleche mir kaum anders als durch das Auftreten höherer Konzentrationen von Wasserstoffatomen deutbar erscheint. Dies aber hat das Auftreten entsprechend hoher Atomkonzentrationen auf der Polarisationsseite zur Voraussetzung. Die Grundannahme von Tafel (Anstauung von Wasserstoffatomen) dürfte demnach am Palladium bestimmt zutreffend sein.

Doch sind in verschiedenen Teilen der Arbeit Beobachtungen gemacht worden, die darauf hindeuten, daß im Palladium überhaupt kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als sie bei den früher geschilderten Theorien von Tafel und Volmer vorausgesetzt wer-

den. Daher ist es nicht zu verwundern, wenn eine Uebereinstimmung der Messungen mit beiden Theorien nicht zu erzielen ist.

Aufschlußreich jedoch scheinen mir besonders die Beobachtungen über die zeitliche Potentialeinstellung und über den Temperatur-Effekt an ruhenden Pd-Elektroden. Die Einstellzeit hängt zweifellos in erster Linie von der Masse des in der Elektrode befindlichen Palladiums ab, wie das relativ schnelle Erreichen des Gleichgewichtszustandes an palladinierten Platinelektroden im Gegensatz zu allen anderen Elektrodenarten beweist. Bei den Dimensionen der von mir untersuchten Bleche von 0,05 mm Dicke ist es von vornherein unwahrscheinlich, daß eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit die Ursache des Effektes ist, wie ja auch die Erörterungen der E-log i und E-log t-Kurven zu dem gleichen Schluß geführt haben. In bester Uebereinstimmung mit dieser Vorstellung steht der von anderer Seite[23] erbrachte Nachweis, daß tatsächlich die Diffusion von Wasserstoff im Palladium-Innern ein relativ rasch verlaufender Vorgang ist.

Der die zeitliche Einstellung bestimmende Vorgang dürfte aber auch kaum in einer Oberflächenreaktion, etwa im Sinne von Tafel oder Volmer, zu suchen sein, denn dann wäre das praktisch gleichartige Verhalten von platinierten und palladinierten Palladium nicht zu verstehen. Es bleibt daher kaum eine andere als die im folgenden Bilde dargestellte Auffassung übrig:

$$H_2 \overset{(1)}{\leftrightharpoons} H \overset{(2)}{\longleftrightarrow} (Pd\text{-}H) \overset{(3)}{\leftrightharpoons} (Pd\text{-}H)$$

Es bezeichnet

(1) das relativ rasch sich einstellende Gleichgewicht zwischen H_2 und 2H,

(2) mit langen Pfeilen den die Gesamtgeschwindigkeit bedingenden Vorgang, der zu dem als potentialbestimmend anzunehmenden Palladium-Hydrid führt.

— (Pd-H) soll nur als Symbol für eine derartige Palladium-Wasserstoff-Verbindung dienen, ohne daß damit über ihre stöchiometrische Zusammensetzung etwas ausgesagt wird, —

(3) die ebenfalls rasche Diffusion des Wasserstoffs im Palladiuminnern.

Mit diesem Schema lassen sich in der Tat alle Beobachtungen über die Einstellgeschwindigkeit erklären. Sogar das eigenartige Verhalten von Sauerstoff Pd-Elektroden gegenüber ließe sich so

23 C. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. A **159**, 459 (1932).

vielleicht deuten: Auf die trockene, aber noch Pd-Wasserstoff enthaltende Elektrode einwirkend, vermag er mit diesem zu reagieren, woraus sich die Verschiebung zu positiveren Potentialen nach einer solchen Behandlung ergibt. Wird Sauerstoff an die im Elektrolyten befindliche Elektrode gebracht, darf man sich vorstellen, daß er mit den mit H_2 im Gleichgewicht befindlichen Wasserstoffatomen genügend schnell reagiert und deshalb auf den potentialbestimmenden Palladium-Wasserstoff gar nicht mehr einzuwirken vermag. In Uebereinstimmung hiermit verändert gasförmiger Sauerstoff die im Elektrolyten befindliche Palladiumelektrode in keiner Weise.

Der in B 6. besprochene Temperatureffekt findet bei Zugrundelegung der gleichen Vorstellung ebenfalls seine Erklärung. Die Temperaturerhöhung führt infolge von Gleichgewichtsstörung im System Palladium-Wasserstoff zu einer Erhöhung der (Pd-H)-Konzentration und damit, da dieses Hydrid nicht ungehindert abzureagieren vermag, zu negativeren Potentialen. Das Zeitgesetz über den Zerfall des angenommenen Hydrids müßte sich aus der gefundenen Funktion

$$E = 1{,}22\ (\vartheta_{t-2} - \vartheta_0) \cdot 10^{-0{,}0032\,t}$$

ermitteln lassen. Die Funktion ist ohne Schwierigkeiten nicht in Uebereinstimmung mit dem Gesetz für das zeitliche Abklingen des Potentials nach Polarisation zu bringen. Ich will aber eine Behandlung dieser Frage unterlassen, zumal erst eine Untersuchung an weiterem Material eine Bestätigung erbringen muß.

Besonders auffallend im Verhalten der ruhenden Palladium-Wasserstoff-Elektrode ist das Auftreten eines Haltepunktes bei 53 mV in den Potential-Zeit-Kurven. Dieser Effekt ist in letzter Zeit auch von anderen Autoren, nämlich sowohl von Newbery[24] als auch von Nylén[25] gefunden worden. Beide suchen ihn als das Potential eines definierten Pd-Hydrids zu deuten. Da nach meinen Beobachtungen der Haltepunkt aber immer nur nach vorhergehender Berührung der Elektrode mit Sauerstoff auftritt, und nach dem Ausglühen im Wasserstoffstrom oder nach ausreichender kathodischer Vorbehandlung stets ausbleibt, so muß er in irgend einer Weise ursächlich mit dem Sauerstoffgehalt der Elektrode zusammenhängen. Die Frage soll aber hier, da mit unserem Problem ohne unmittelbaren Zusammenhang, nicht weiter erörtert werden.

24) Siehe Fußnote 14.

25) Nylén, Ztschr. Elektrochem. 43, 921 (1937).

E) Zusammenfassung.

1. Die vorliegende Arbeit konnte eine Vorbehandlung der Pd-Elektroden angeben, die sicher und eindeutig das Potential der reversiblen Platin-Wasserstoff-Elektrode zu erreichen gestattet.

2. Eine Potentialeinstellung von + 53,2 mV, bei welchem Wert auch ein Haltepunkt beobachtet wurde, konnte auf Einwirkung von Luft zurückgeführt werden.

3. Eine Aenderung der Temperatur bewirkt eine Störung des Gleichgewichtes für das System Wasserstoff-Palladiumhydrid: Eine Erhöhung der Temperatur erzeugt ein vorübergehendes Negativerwerden der Pd-Elektrode und umgekehrt.

4. Stromspannungskurven an Pd-Diffusions-Elektroden erzeugen für das Potential der der Polarisation abgekehrten Seite ein ganz analoges Verhalten, wie für das Potential der Polarisationsseite gilt. Die Kurven für das Potential auf der Rückseite zum Logarithmus der Beladungsstromdichte sind angenähert linear. Die Werte für die Neigung liegen zwischen dem von Tafel und dem von Volmer geforderten theoretischen Wert.

5. Eine Vergiftung der Elektrode bewirkt ein Verstopfen der Palladium-Oberfläche und damit eine Erschwerung der Diffusion des Wasserstoffs durch das Palladium.

6. Das zeitliche Abklingen des Potentials auf beiden Seiten einer Pd-Elektrode nach Abschalten der Polarisation berechtigt zu dem Schluß, daß die Diffusion der H-Atome durch das Palladium ein rasch verlaufender Vorgang ist, und daß der Einbau der Wasserstoffatome in das Palladium- (bzw. ihr Abbau aus dem Palladiumhydrid)-Gitter der langsamste Vorgang, also geschwindigkeits- und potentialbestimmend ist, im Gegensatz zu den schnell verlaufenden Reaktionen $H_2 \leftrightarrows 2H$ und (Pd-H) $\leftrightarrows$ (Pd-H) (Verschiebung der Wasserstoffatome in Palladium).

Lebenslauf.

Am 21. April 1903 wurde ich als zweiter Sohn des Postinspektors Carl Stampe in Lübeck geboren. In meiner Vaterstadt besuchte ich von Ostern 1910 bis Ostern 1922 das Johanneum (Real-Reform-Gymnasium), das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach einem Jahr praktischer Tätigkeit studierte ich in Braunschweig an der Technischen Hochschule Maschinenbau und Elektrotechnik. Dort legte ich am 4. Nov. 1925 das Diplomvorexamen in Maschinenbau mit dem Zusatzfach Elektrotechnik ab.

In München, Marburg, Freiburg/Brg. studierte ich Naturwissenschaften. 1928 kehrte ich wieder nach Marburg zurück, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Das erste Verbands-Examen legte ich am 1. März 1934 ab, das zweite Weihnachten 1934. In den folgenden Semestern fertigte ich im Physikalisch-Chemischen Institut die vorliegende Arbeit bei Prof. Dr. Baars an. Seit 1. März 1938 bin ich als Betriebs-Chemiker bei der Wintershall-A.-G., Kassel auf ihrem Kaliwerk „Sachsen-Weimar" tätig.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Braunschweig: Diesselhorst, Friedmann, Fricke, Föppl, Peuckert, Timerding;

in München: von Frisch, Perrin, Sommerfeld, Wentzel;

in Freiburg/Brg.: Heffter, Oltmanns, Staudinger, Zermelo;

in Marburg/L.: von Auwers, Baars, Neumann, Meerwein, Strecker, Thiel, Weigel.

Ihnen allen bin ich für meine Ausbildung dankbar. Besonders danke ich Herrn Prof. Baars für seine Anregungen und Herrn Prof. Thiel für sein Entgegenkommen.